

# 一种新型碳纳米纤维的电磁性能研究

王改花, 代 波, 马拥军, 任 勇

(西南科技大学 材料科学与工程学院, 四川省非金属复合与功能材料重点实验室, 绵阳 621010)

**摘 要:** 细菌纤维素在一定温度下碳化, 得到一种三维网状结构的纳米碳纤维(CBC), 利用 X 射线衍射仪、拉曼光谱仪和透射电子显微镜对这种新型碳纤维进行了分析表征。将 CBC 与石蜡按一定比例复合, 采用矢量网络分析仪在 0.1~18 GHz 范围内测试了其电磁参数, 发现此复合材料具有较大的介电常数实部和虚部, 特别是在频率较低时, 具有很大的介电损耗。将少量 CBC 与  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒复合, 可极大地改善磁性颗粒的微波吸收性能, 当样品厚度为 1.2 mm 时, 反射损耗(RL)最小值从-2 dB 降至-21 dB。

**关 键 词:** 细菌纤维素; 纳米碳纤维; 三维网状结构; 电磁性能

中图分类号: O441 文献标识码: A

## Electromagnetic Properties of Novel Carbon Nanofibers

WANG Gai-Hua, DAI Bo, MA Yong-Jun, REN Yong

(State Key Laboratory Cultivation Base for Nonmetal Composites and Functional Materials, Materials Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China)

**Abstract:** Carbonized bacterial cellulose (CBC) with a three dimensional net-linked framework were synthesized from carbonized bacterial cellulose and investigated by X-ray diffraction, Raman spectrum and Transmission electron microscopy. The complex permittivity and permeability of CBC/paraffin wax composite with certain ratio of the composite were measured by vector network analysis in the frequency range of 0.1–18 GHz. It is found that the composite has high permittivity and dielectric loss, especially at the low frequency. The electromagnetic characteristics of the CBC/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  complex absorbers synthesized by mixing a small quantity of CBC with  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  were also studied, aiming at improving the microwave absorbing properties of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /Wax composite. When the sample's thickness was 1.2 mm, the reflection loss reached a minimal value of -21 dB for CBC -  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /Wax and of -2 dB for  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /Wax as well.

**Key words:** bacterial cellulose; carbon nanofibers; net-linked structure; electromagnetic properties

碳纳米纤维具有高的导电性、热传导性和比强度, 在纤维增强材料、高温催化剂、薄膜分离技术和纳米电子器件等方面有着潜在的应用<sup>[1-2]</sup>。它克服了普通碳纤维由于晶格缺陷造成的易碎和较低的机械承载力, 与碳纳米管(CNTs)相比, 更易于实现工业化生产。作为一种典型的电介质型吸波材料, 碳

纳米管具有较好的介电损耗, 特别是与磁性颗粒复合后, 可以表现极好的微波吸收性能<sup>[3-4]</sup>。碳纳米纤维的制备方法主要有气相生长法<sup>[5]</sup>、等离子体增强化学气相沉积法<sup>[6]</sup>和电场纺丝法<sup>[7]</sup>。利用气相法生长纳米纤维, 纤维比例较小且工艺过程较难控制; 电场纺丝法制备聚丙烯腈(PAN)基和沥青基碳纤维

收稿日期: 2012-04-24; 收到修改稿日期: 2012-05-30

基金项目: 国家 973 计划(2011CB612212); 教育部“新世纪优秀人才计划”(NCET-11-1061)

National Basic Research Program of China (2011CB612212); Program for New Century Excellent Talents in University (NCET-11-1061)

作者简介: 王改花(1987-), 女, 硕士研究生. E-mail: xingkong856@126.com

通讯作者: 代 波, 教授. E-mail: daibo@swust.edu.cn

是目前应用较广泛的,但纤维直径受聚合物溶液浓度影响较大,所得纳米纤维粗细不均。

细菌纤维素(Bacterial cellulose, BC)作为一种可再生的环境友好材料,是微生物合成的胞外多糖,比植物纤维具有更优良的性能,如纯度高、结晶度高、生物相容性好、可生物降解等,已广泛应用于食品、造纸、声学器材,尤其是生物医学材料领域<sup>[8]</sup>。纤维的最终特性由前驱体决定,后期处理(拉伸和碳化)只是改善和增强这一特性<sup>[9]</sup>。BC是一种天然的纳米材料(24~86 nm的直径和几微米的长度)<sup>[10-11]</sup>,由很多纳米尺寸的微纤维组成三维网络结构<sup>[12]</sup>,经过一定温度碳化处理,得到一种高取向度、网络状的纳米碳纤维(CBC)。本研究探讨了该纳米碳纤维的高频微波性质与制备方法、微结构等方面的关系,并研究了其与纳米 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 颗粒复合后的微波吸收性能。

## 1 实验

BC(海南亿德食品有限公司)经过蒸馏水洗至中性后,用 1wt% NaOH 溶液煮沸 2 h,再次用清水洗至中性后,将样品粉碎,在-40℃下冷冻,干燥之后,在高温节能管式炉(洛阳市博莱曼特试验电炉)中,800℃下碳化(保温 4 h,升温速率 5℃/min,气体流速 200 mL/min),得到纳米 CBC,整个碳化过程中用 N<sub>2</sub> 保护,所得 CBC 利用盐酸溶液进一步提纯。利用荷兰帕纳科公司  $\chi$ 'Pert PRO 型粉末衍射仪(CuK $\alpha$ ,  $\lambda = 0.15406$  nm, V = 40 kV, I = 40 mA);英国雷尼绍公司生产的 In Via 型显微激光拉曼光谱仪(514.5 nm 激光器,功率 1.7 mW,分辨率 1 cm<sup>-1</sup>)和美国 FEI 公司生产的 Nova600i 型扫描电子显微镜和 F20 型透射电子显微镜对样品的微观结构进行表征。为了测试电磁性能,制备了以下三种样品: S1, CBC/石蜡(20wt% CBC); S2, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/石蜡(与石蜡质量比 2:1); S3, CBC - Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (3wt% CBC)/石蜡(与石蜡质量比 2:1)。将以上三种样品压制内径 3.00 mm、外径 7.00 mm、2.00 mm 厚的环形样品,利用同轴法测量样品在 0.1~18 GHz 范围内的电磁性能,所用网络分析仪的型号为 Agilent 8720ET,通过氧化沉淀法<sup>[13]</sup>制备 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 颗粒,制备步骤如下:准确称量 1.7534 g KOH 和 5.0550 g KNO<sub>3</sub>,使其分别溶于 12.5 和 25 mL 除氧蒸馏水中,在 N<sub>2</sub> 气氛下,将以上两种溶液加入到装有 200 mL 蒸馏水的三口烧瓶中,开启机械搅拌同时向混合液中加入 12.5 mL 浓度为 2 mol/L 的 FeSO<sub>4</sub> 溶液,搅拌 5 min 后,将三口烧瓶放入 90℃ 恒温水浴中陈化 4 h。利用磁铁分

离出黑色沉淀物,最后将样品置于 60℃ 恒温干燥箱中干燥。

吸波材料表面的归一化波阻抗  $Z_{in}$  可用公式(1)表示:

$$Z_{in} = \sqrt{\mu_r/\epsilon_r} \tanh \left[ j(2\pi f d/c) \sqrt{\mu_r \epsilon_r} \right] \quad (1)$$

式中  $\epsilon_r$ 、 $\mu_r$  分别为材料的复介电常数和复磁导率,其中  $\epsilon_r = \epsilon' - j\epsilon''$ ,  $\mu_r = \mu' - j\mu''$ ,  $\epsilon'$ 、 $\epsilon''$  分别为复介电常数的实部和虚部,  $\mu'$ 、 $\mu''$  分别为复磁导率的实部和虚部;  $f$  为电磁波的频率;  $c$  为光速;  $d$  为吸波材料的厚度。反射损失(RL)是与  $Z_{in}$  有关的函数:

$$RL = 20 \lg |(Z_{in} - 1)/(Z_{in} + 1)| \quad (2)$$

因此,对于给定的  $f$ 、 $d$ 、 $\epsilon_r$  和  $\mu_r$  就可以计算出 RL。

## 2 结果和讨论

### 2.1 样品的晶体结构分析

图 1(a)为 800℃ 下碳化样品的 XRD 图谱,从图中可以看出,碳纤维在 23°和 43°附近出现宽而弥散的衍射峰,前者衍射峰较明显,后者较弱,说明碳纤维由乱层石墨结构组成<sup>[14]</sup>,分别对应为石墨层的(002)晶面和(100)晶面。根据 Debye-Scherrer 公式:  $L_c = k\lambda/\beta \cos\theta$ , 其中,  $k$  为晶粒的形状因子,取值 0.89;  $\lambda$  为单色入射 X 射线波长,  $\lambda = 0.15406$  nm;  $\beta$  表示衍射峰半高宽;  $\theta$  表示衍射峰中心位置所对应的衍射角,计算微晶堆砌厚度  $L_c = 1.07$  nm; 据  $d_{002} = \lambda/2 \sin\theta$ , 计算石墨微晶的层间距  $d_{002} = 0.4287$  nm;  $L_c/d_{002} = 2.50$ 。与 T700<sup>[15]</sup> ( $d_{002} = 0.3484$  nm,  $L_c = 2.14$  nm,  $L_c/d_{002} = 6.14$ )相比,此碳纤维石墨化程度较低,且具有较大无序度。表示石墨微晶中六元碳网平面的平均堆砌层数  $L_c/d_{002}$  能反应微晶中碳层平面的堆叠和重排情况,2.50 远远小于 6.14,说明此碳纤维石墨层间存在着大量无序分布的非晶组织。图 1(b)为细菌纤维素在 800℃ 下碳化后的拉曼谱图。样品在 1356 及 1590 cm<sup>-1</sup> 附近产生 Raman 散射,在 1590 cm<sup>-1</sup> 处强的共振线,为 G 线,为石墨网平面内相邻碳原子在相反方向产生 E<sub>2g</sub> 振动,表征石墨结构中 sp<sup>2</sup> 杂化键结构的完整程度; 1356 cm<sup>-1</sup> 附近的共振线,为 D 线,相较于金刚石(1332 cm<sup>-1</sup>),峰位向高频移动,是由于石墨微晶的结构缺陷和边缘不饱和碳原子引起的,表征了样品的无序度<sup>[4,16]</sup>。常用两者的相对强度比,  $I_D/I_G$  来判断石墨化程度和石墨结构的完整程度,碳化样品拉曼峰较高的强度比( $I_D/I_G$ )说明其较低的石墨化和无序程度,与 XRD 分析结果相吻合。

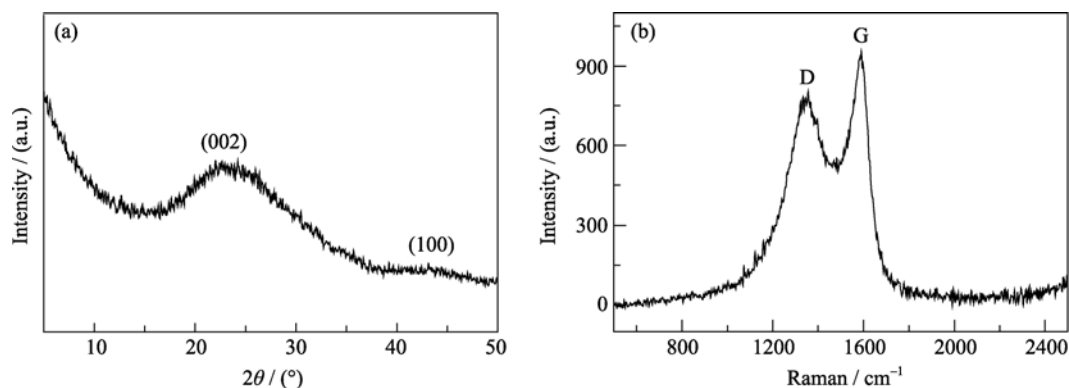


图 1 BC 800℃下碳化产物的 XRD(a)和拉曼(b)图谱

Fig. 1 XRD pattern (a) and Raman spectrum (b) of the products from BC carbonized at 800℃

纯 BC 是由直径小于 50 nm 的纤维相互缠绕交错形成的三维网络结构, 如图 2(a); BC 经 800℃ 下碳化后, 产物保留了其三维网络结构, 单根纤维直径有所减小, 大约为 30 nm, 图 2(b)为 CBC 的 TEM 照片。图 2(c)为图(b)中白色方框区域的 HRTEM 图, 可以看到纤维的结构以非晶组织为主, 有一定取向的层状组织结构出现, 对应于图 1 中出现的宽而弥散的(002)衍射峰。层状组织择优取向的方向即为纤维轴的方向, 纤维组织呈现短而有序的结构。

由图 2(c)测得微晶的层间距  $d_{002} = 0.55$  nm, 较 XRD 图谱计算值  $d_{002} = 0.4287$  nm 偏大, 这可能是由于样品碳化不均, 由 HRTEM 图所得层间距存在一定随机性。

## 2.2 高频电磁性能分析

为了表征 CBC 的电磁性能, 将 20wt% 的 CBC 与石蜡复合, 在 0.1~18 GHz 频率范围内测试了其电磁参数。图 3(a)为复合样品的复介电常数。样品在 0.1~18 GHz 频率范围内介电常量的实部和虚部都较

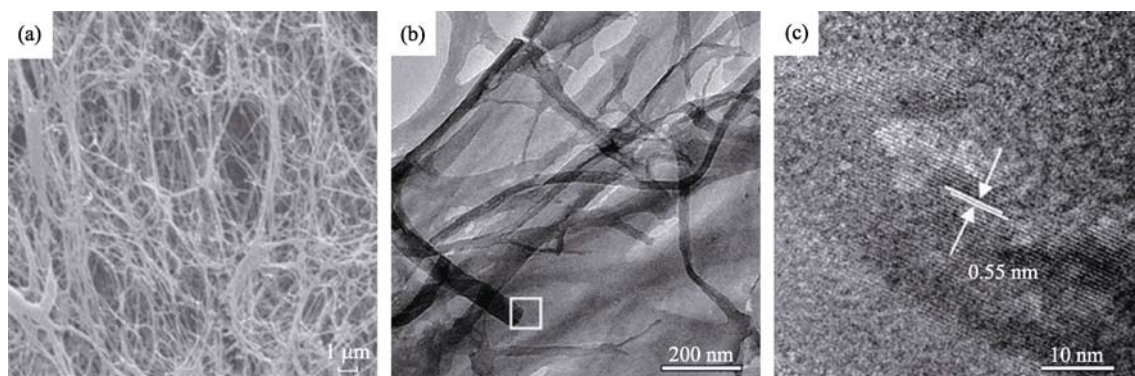


图 2 纯 BC(a)的 SEM 照片; BC 经 800℃下碳化产物(b)的 TEM 照片; (c)图为(b)图白色方框区域的 HRTEM 照片

Fig. 2 SEM image of BC (a), TEM image of the product from BC carbonized at 800℃ (b) and HRTEM image (c) of the areas marked by square in Fig. 2 (b)

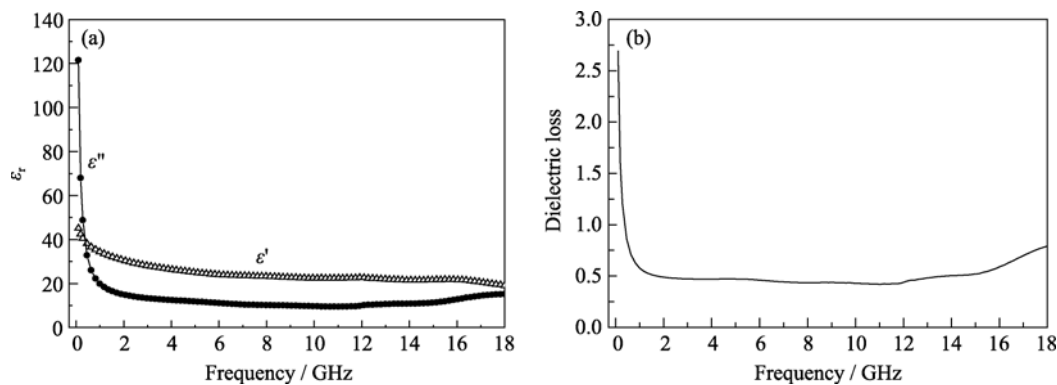


图 3 样品 S1 的复介电常数(a)和电损耗正切(b)随频率变化图谱

Fig. 3 Complex permittivity (a) and dielectric loss (b) of sample S1 plotted against frequency

大,这是由于纤维内部大量的高分子聚合物发生了裂解,无机碳原子的量较多,极化现象较明显;随着频率的增加,实部和虚部有减小趋势,实部值从45降至19,虚部值从120降至15,样品具有较明显的频响特性;图3(b)为根据介电实部和虚部的数值计算所得介电损耗正切( $\tan\delta_\epsilon = \epsilon''/\epsilon'$ ),在0.1~0.3 GHz频段内, $\tan\delta_\epsilon$ 在2.7~1.0之间,之后,迅速降至0.5附近,复合体在低频处具有较大的介电损耗。

对于碳纤维,一般而言,石墨化程度越高,其介电损耗会越大。本实验的CBC石墨化程度相对较低,但其介电常数、尤其是介电常数虚部值却相对较大,作者曾采用20wt%石墨(青岛恒利得石墨制品厂)与石蜡复合,其 $\epsilon' \approx 10$ ,  $\epsilon'' \approx 2.0$ ,  $\tan\delta_\epsilon \approx 0.2$ 。可以认为CBC具有较高介电损耗的原因可能有两点:一是它与石墨或碳纳米管相似,具有许多的载流子(电子或空穴)在电磁场作用下做受迫振动,吸收电磁能量;二是CBC具有特殊的三维网状结构,这种网状结构为载流子自由迁移提供了三维多向的路径(一般纳米纤维中电子迁移只是单向的),载流子在这些通道中可以在更短的距离上与电磁场进行作用,吸收电磁波。这种空间网络结构导致较大介电损耗的现象也存在于直径更粗的谷糠碳纤维中<sup>[17]</sup>。

## 2.3 与Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>复合的高频电磁性能分析

对于微波吸收而言,需要材料的介电常数与磁导率比较接近,达到阻抗匹配,从而使电磁波尽可能进入材料内部。CBC具有较大的介电常数实部和虚部,介电损耗较大,需要与磁性材料进行复合,从而实现较强的微波吸收。实验采用氧化沉淀法制备了Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>纳米颗粒,图4(a)为Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>颗粒的透射电镜照片,从图中可以看到Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>颗粒主要呈正方形和菱形,这是沿八面体不同晶体轴透射的结果,颗粒大小均匀,平均粒径在40 nm左右。该Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>颗粒的饱和磁化强度 $M_s = 0.074 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{g}$ ,矫顽力 $H_C = 9200 \text{ A/m}$ ,插图为其室温磁滞回线。

将Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、CBC/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>分别与石蜡混合得到样品S2和S3,图4(b)和(c)分别为样品的复介电常数和复磁导率,通过对比S2与S3可知,微量CBC的加入,大大提高了样品的介电常数,实部值范围从6.0~8升至12~33,虚部值范围从0.6左右提高至8~14,尤其在低频处,效果更加明显;而样品的磁导率几乎没有发生变化,实部和虚部分别重合。图4(d)为样品S2和S3的反射损失,由图可见,在样品厚度为1.2、1.4、1.6和1.8 mm时,样品S3较S2展现了较好的吸波性,RL最小值从-7 dB降至-21 dB。

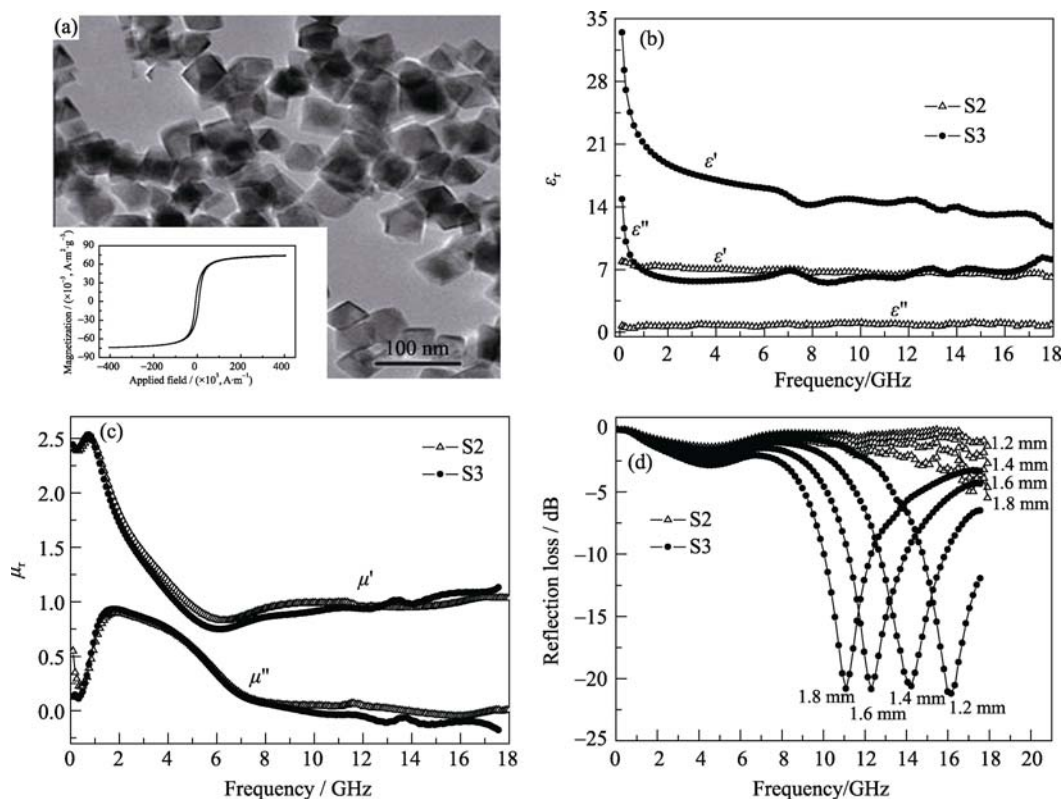


图4 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米颗粒的 TEM(a), 插图为其室温磁滞回线; 样品 S2 和 S3 的复介电常数(b)复磁导率(c)和反射损失(d)随频率变化图谱

Fig. 4 (a) TEM image of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles. Inset is the magnetization loop at room temperature; The complex permittivity (b), complex permeability (c) and reflection loss (d) of sample S2 and S3 plotted against frequency

由图 4(b)和(c)可知,  $RL$  的增大主要来源于样品的介电损耗, 这归因于碳纤维的本征介电性能和特殊结构, 碳纤维较大的比表面积为磁性颗粒的富集提供了落脚点, 提高了材料的分散度, 增加了能量耗散。文献报道的 CFs -  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /石蜡复合物的厚度为 3.52~4.82 mm 时,  $RL$  最小值小于 -20 dB<sup>[18]</sup>。

### 3 结论

细菌纤维素经 800 °C 下碳化处理, 得到一种三维网络状的纳米碳纤维, 研究了这种新型的生物纳米结构碳材料的电磁性能。实验发现, 该种特殊的网络结构为载流子自由迁移提供更多的通道, 从而可以在更短的距离上与电磁场相互作用, 从而引起纤维较大的介电常数, 吸收电磁波。尤其在低频时, CBC 具有较大的介电损耗, 可以作为良好的电损耗型电磁波吸收体。通过将 CBC 与磁性纳米颗粒复合, 明显改善了材料的介电性能, 达到阻抗匹配的效果, 在制备性能优越的吸波材料方面具有广阔的应用前景。

### 参考文献:

- [1] Hammel E, Tang X, Trampert M, *et al.* Carbon nanofibers for composite applications. *Carbon*, 2004, **42**(5/6): 1153–1158.
- [2] Chand S. Review: carbon fibers for composites. *J. Mater. Sci.*, 2000, **35**(6): 1303–1313.
- [3] Wang C, Han X J, Xu P, *et al.* The electromagnetic property of chemically reduced graphene oxide and its application as microwave absorbing material. *Appl. Phys. Lett.*, 2011, **98**(7): 072906–1–3.
- [4] Wu Z P, Li M M, Hu Y Y, *et al.* Electromagnetic interference shielding of carbon nanotube macrofilms. *Scripta Mater.*, 2011, **64**(9): 809–812.
- [5] Collins S, Brydson R, Rand B. Structural analysis of carbon nanofibers grown by the floating catalyst method. *Carbon*, 2002, **40**(7): 1089–1100.
- [6] Merkulov V I, Melechko A V, Guillorn M A, *et al.* Controlled alignment of nanofibers in a large-scale synthesis process. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **80**(25): 4816–4818.
- [7] Ko F, Gogotsi Y, Ali A, *et al.* Electrospinning of continuous carbon nanotube – filled nanofiber yarns. *Adv Mater.*, 2003, **15**(4): 1161–1165.
- [8] Lguchi M, Yamanaka S, Budhiono A. Review: bacterial cellulose – a masterpiece of nature's arts. *J. Mater. Sci.*, 2000, **35**(2): 261–270.
- [9] Zussman E, Chen X, Ding W, *et al.* Mechanical and structural characterization of electrospun PAN-derived carbon nanofibers. *Carbon*, 2005, **43**(10): 2175–2185.
- [10] Pickering K L, Beckermann G W, Alam S N, *et al.* Optimising industrial hemp fibre for composites. *Compos. Part A: Appl. Sci. Manuf.*, 2007, **38**(2): 461–468.
- [11] Kim Y, Nishiyama Y, Kuga S. Surface acetylation of bacterial cellulose. *Cellulose*, 2002, **9**(3/4): 361–367.
- [12] Nakayama A, Kakugo A, Gong J P, *et al.* High mechanical strength double - network hydrogel with bacterial cellulose. *Adv. Funct. Mater.*, 2004, **14**(11): 1124–1128.
- [13] Vereda F, Vicente J, Morales M, *et al.* Synthesis and characterization of single - domain monocrystalline magnetite particles by oxidative aging of  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ . *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**(15): 5843–5849.
- [14] LI Dong-Feng, WANG Hao-Jing, HE Fu, *et al.* Structure and properties of T300 and T700. *New Carbon Materials*, 2007, **22**(1): 59–64.
- [15] 季敏霞. PAN 原丝在预氧化和碳化过程中微观结构的演变. 济南: 山东大学博士论文, 2008.
- [16] Liu X G, Qu Z Q, Geng D Y, *et al.* Influence of a graphite shell on the thermal and electromagnetic characteristics of FeNi nanoparticles. *Carbon*, 2010, **48**(3): 891–897.
- [17] Liu Q L, Zhang D, Fan T X, *et al.* Amorphous carbon-matrix composites with interconnected carbon nano-ribbon networks for electromagnetic interference shielding. *Carbon*, 2008, **46**(3): 461–465.
- [18] Qiang C, Xua J, Zhang Z, *et al.* Review: Magnetic properties and microwave absorption properties of carbon fibers coated by  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles. *J. Alloys Compd.*, 2010, **506**(1): 93–97.